

8999

Bibl. Jag.

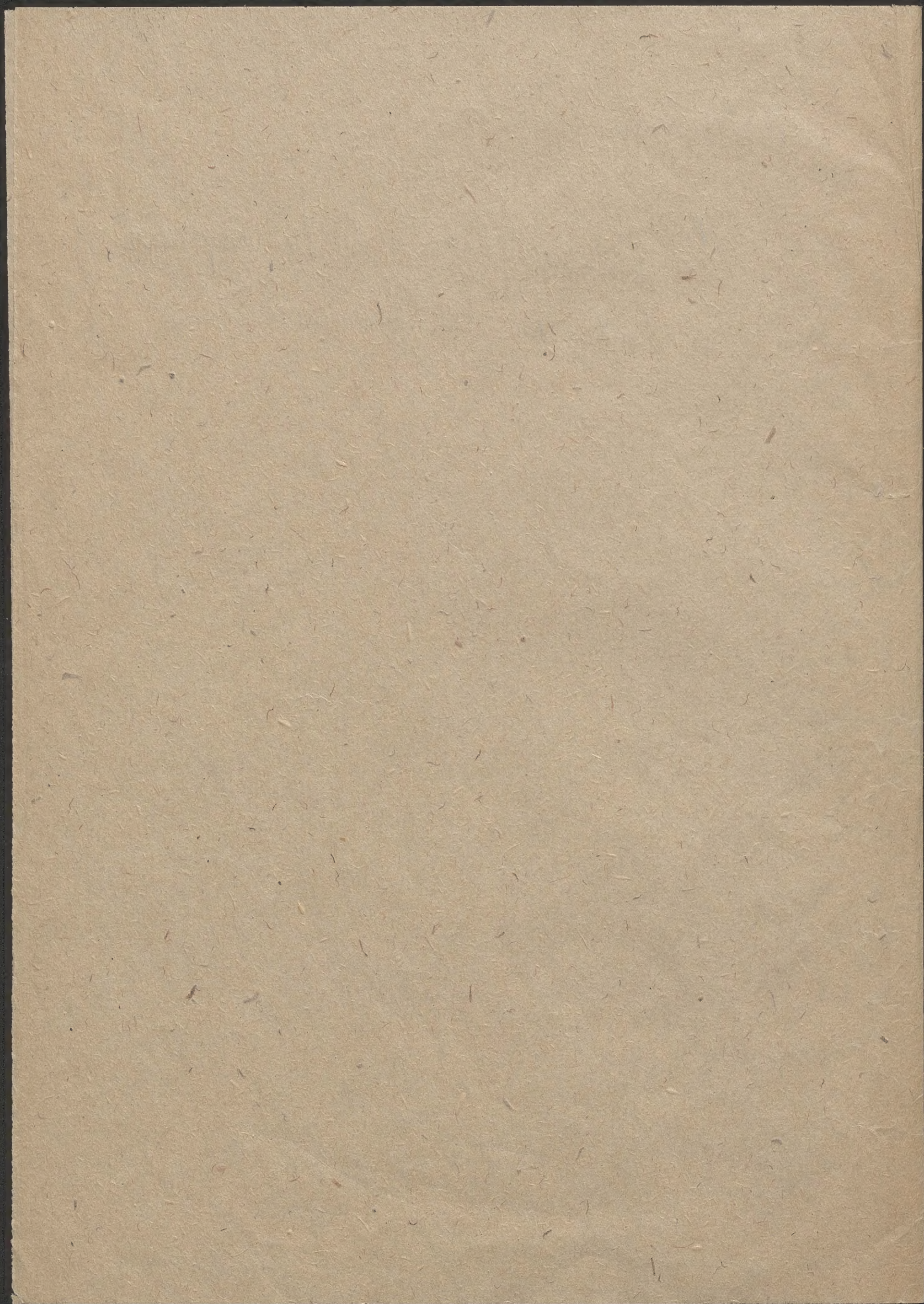
IV



Netenon wt.

La dissociation de la vapeur
d'iode et sa fluorescence

Reçu par le
Bureau 411, 1892
S. T. E. de 284



Dysocjacja pary jodu i jej fluorescencja

H. Landau et Ed. Stenz.

La dissociation de la vapeur d'iode et sa fluorescence.

Mémoire

de M. St. Landau et Ed. Stenz,

I. But de ce travail.

présenté, dans la séance du

1919, par

M. Landau

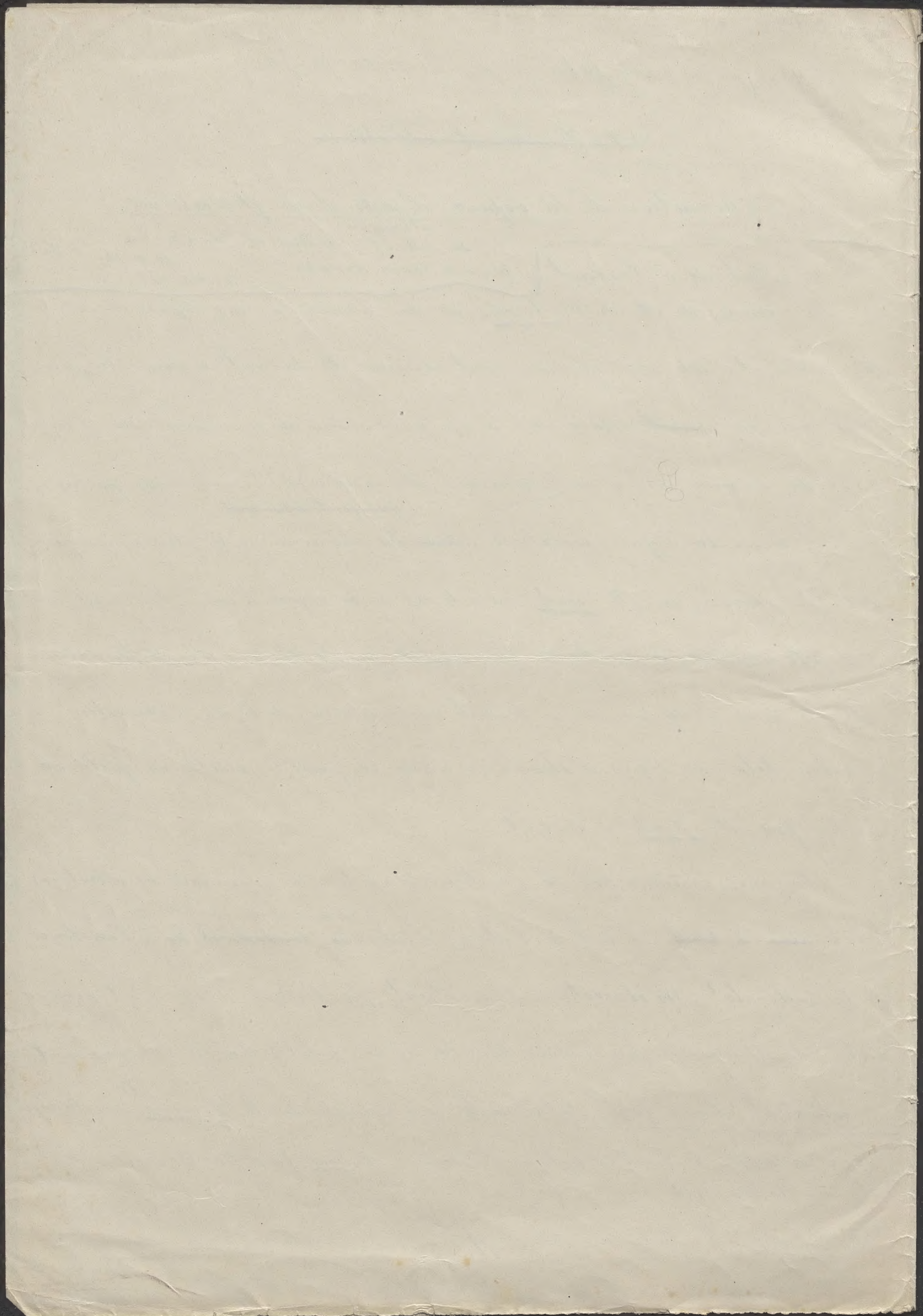
et Stenz m.t.

Les recherches de M. R. W. Wood¹⁾ sur la fluorescence des vapeurs de sodium, de mercure et d'iode sont généralement connues. Ce savant a démontré que, dans ces cas, on ~~avait~~ affaire soit à un phénomène de résonance pure (ligne 2536 du mercure), soit à un intéressant phénomène d'émission des spectres contenant aussi la ligne excitatrice. ~~Les~~ Les phénomènes les plus compliqués ont été observés par M. Wood dans le cas de la vapeur d'iode. En employant une forte dispersion, on a trouvé par exemple que la région du spectre située entre les raies D du Sodium contenait une centaine de lignes d'absorption; le nombre total de lignes d'absorption dans la partie visible du spectre ~~ont~~ a été évalué par M. Wood à 35000.

Nous nous sommes posé la question suivante: le mécanisme des vibrations est-il ~~lié~~ ^{ne serait-il lié} à l'atome d'iode, ~~ou~~ ^{(plutôt} ~~lié~~ ^{à l'existence} de la molécule? Nos observations démontrent que l'atome d'iode n'est guère capable de fluorescence, ^{tout} au moins dans la région visible du spectre; ces résultats se rattachent d'une façon intéressante aux recherches de M. Duvoy²⁾ sur la vapeur

¹⁾ Voir par exemple le traité d'Optique Physique de M. Wood, traduction française, Paris, Gauthier-Villars, 1914.

²⁾ L. Duvoy. Le Radium, 1912, p. 177.



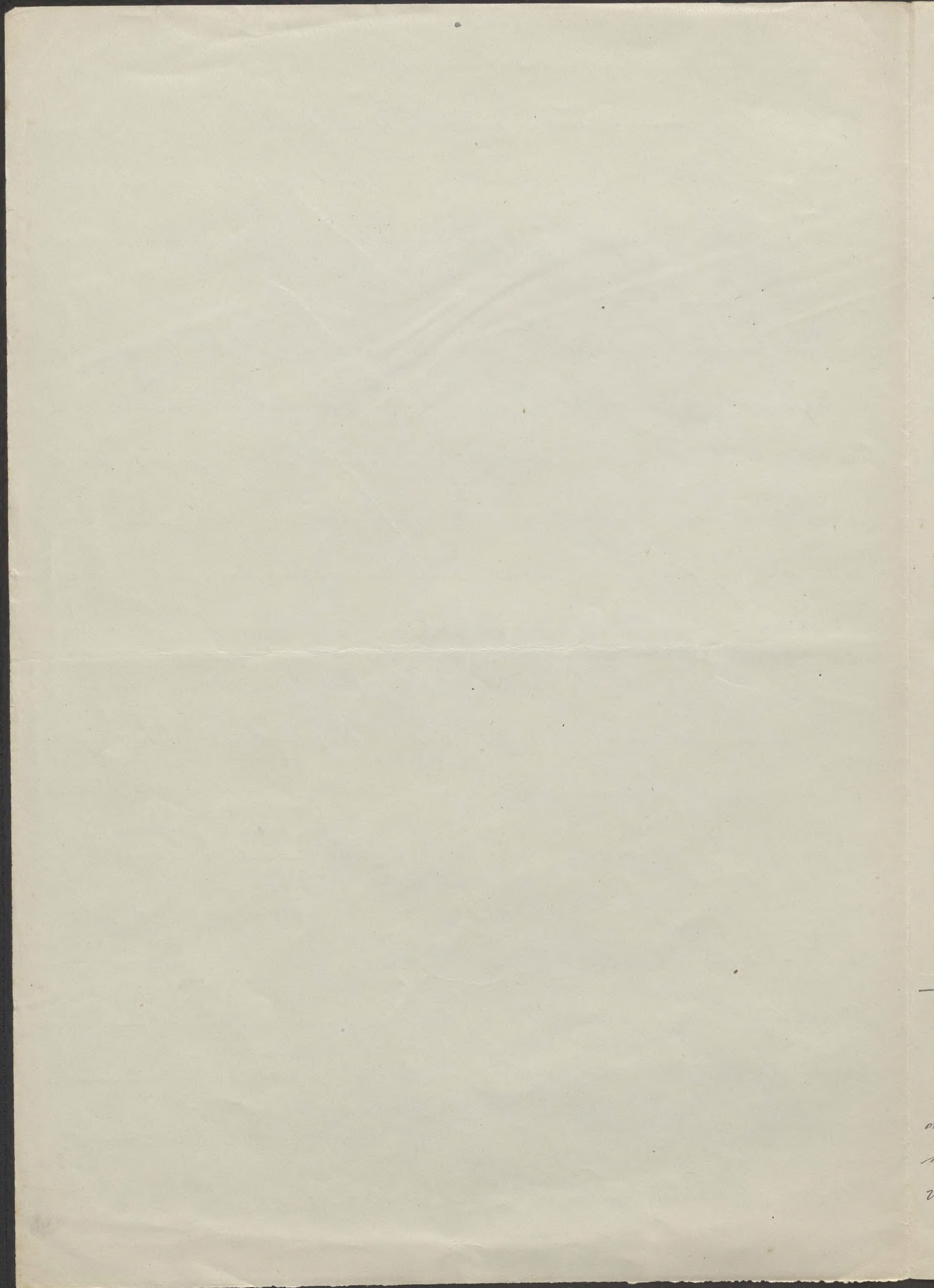
2

de sodium. Cet auteur a montré que la fluorescence de la vapeur
de sodium chimiquement pur se réduit aux lignes D; il admet que les phénomènes
compliqués qu'on y ~~observe~~ observe sont dus à la combinaison des atomes de sodium
avec des molécules étrangères. A ce point ^(de vue) on ne saurait admettre que l'atome de so-
dium fût aussi compliqué que le feraient croire les spectres de résonance obte-
nus par M. Wood.

Il paraîtrait à première vue que nos résultats auraient pu être prévus d'avance
en s'appuyant sur le spectre d'absorption de la vapeur d'iode aux hautes tempéra-
tures. Cependant M. Konen¹⁾, qui a effectué des observations très complètes sur les
spectres d'émission et d'absorption de la vapeur d'iode, dit avoir observé que l'in-
tensité du spectre d'absorption diminue aux températures élevées, mais il n'a ja-
mais ~~remarqué~~ ^{ce spectre} remarqué qu'il disparaît totalement; il n'a pas pu observer un
spectre d'absorption distinct appartenant à la vapeur d'iode dissocié (l.c. p. 259)

Le plan de notre travail a été fort simple. Il s'agissait d'élever la tempéra-
ture de la vapeur d'iode, maintenue à basse tension, et d'observer la fluorescence
dans ces conditions. On a alors à considérer trois facteurs ^(qui peuvent exercer une) ~~sur~~ ^{sur} ~~influence~~ ^{influence} le phénomène
agitation thermique des molécules; pression; ~~et~~ dissociation. La pression restait constante dans
la plupart de nos expériences; aux températures au dessus de 400°C, la dissociation étant
pratiquement nulle, on pouvait observer l'effet de l'agitation thermique. ^{A des} ~~à~~ tempéra-
tures plus élevées, ^{les effets de} l'agitation thermique et ^{la} dissociation devaient ^{se} ~~superposer~~ ^{superposer} leur effet; nous
^(, ainsi que nous l'expliquons dans la suite,) ~~croisons~~ ^{croisons} qu'il sera possible de séparer expérimentalement ^{les effets dus à} ces deux facteurs. ~~voir page~~

¹⁾ H. Konen. Über die Spectren des Jod. Ann. d. Physik, 65, 1898, p. 257.



II. Influence de la température; observations au dessous de 400°C .

M.M. R.W. Wood et M.P. Speas ont fait des recherches photométriques sur la fluorescence de la vapeur saturée d'iode entre -30° et $+75^{\circ}\text{C}$. Dans ~~les~~^{ces} expériences, la pression augmentait évidemment avec la température. Ils ont trouvé que l'intensité ^{ait,} ~~maximale~~^a de la fluorescence correspondait à la temp.^{de} $20-25^{\circ}\text{C}$; à des températures plus élevées, la fluorescence devient rapidement plus faible; à 75°C , elle est à peine visible. Il est clair cependant, que, dans ces expériences, la densité de la vapeur jouait ^e un rôle prépondérant. La lumière excitatrice ne peut pénétrer à travers une couche de vapeur très dense; d'ailleurs la lumière de la fluorescence est elle-même absorbée en passant par de la vapeur dense.

Lorsque nos expériences étaient déjà achevées, nous avons appris que M. Westphal²⁾ avait effectué des mesures sur l'influence de la température sur la fluorescence de la vapeur d'iode, en employant des pressions constantes. Les résultats obtenus par ce physicien ne paraissent ^{point} ~~(exemptes d'une certaine~~ ^{d'une certaine} ~~incertitude)~~ ^{de quelque} incertitude; les nombres obtenus sont peu concordants, et M. Westphal n'attribue lui-même un sens ^{défini} qu'aux moyennes. Nos expériences dans le même intervalle de températures nous paraissent plus complètes et plus sûres,

¹⁾ Phil. Mag. 1914, t. XXII, p. 531

²⁾ Verhandlungen d. Deutschen Phys. Ges., 1914, p. 828

(Dans les conditions, dans lesquelles nous nous trouvions, il nous a été impossible pendant la guerre de suivre avec exactitude le courant des recherches scientifiques. Nous nous excusons par conséquent de n'avoir pas peut-être consulté tous les mémoires et travaux qui se rapportent au sujet de nos expériences.

1870

...

...

...

...

...

...

...

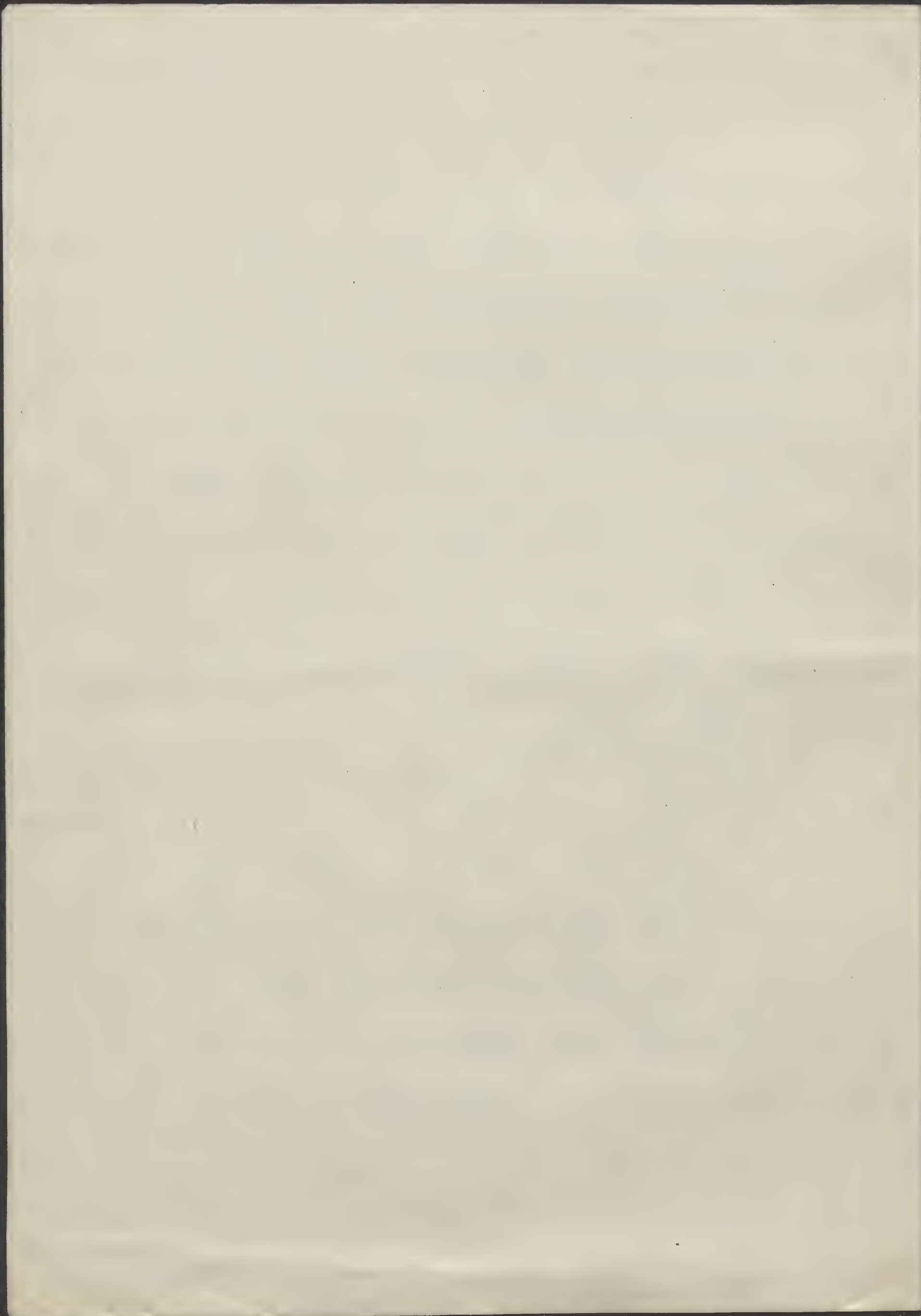
...

5
Parmi les diverses sortes de verre essayées, ~~est~~

La vapeur d'iode attaque le verre aux températures élevées. ~~M^{re}~~ (verre d'Jena
^{est montré})
qui est relativement résistant (marque durobax^e, signe rouge); ce verre a été employé
dans nos expériences. ~~et dans~~ Dans la plupart des cas on plaçait le ballon ^{et}
(fig. 1) contenant seulement la vapeur d'iode, dans le four; les cristaux ^{étaient}
étaient dans la partie B₂ qui était placée dans un bain d'eau, à une tempé-
rature (de 21°C environ) en employant un thermostat semblable à celui
de M.M. Wood et Spas (l.c., p. ...), en y apportant cependant quelques
petits perfectionnements. A travers les miroirs on pouvait apercevoir un pe-
tit écran dont la teinte était la même que celle de la fluorescence d'iode,
et l'écran était éclairé soit par les rayons de la source excitatrice elle-même,
soit à l'aide d'une petite lampe à incandescenceⁿ; dans le deuxième cas on
contrôlait l'énergie utilisée.

Pour exciter la fluorescence, on employait comme source de lumière une
grande lampe à incandescence de 500 watts (lumière blanche, environ 1000 ~~lignes~~
longues) et une lampe à arc de mercure (construction de Cooper Hewitt, enveloppe
de quartz). On sait que la fluorescence excitée par la lumière blanche est
verte; la fluorescence excitée par les rayons de mercure est d'un rouge orange. Dans
le deuxième ^{cas} (il ^{est} ~~fallait~~ ^{il} renoncer à ~~l'écran~~ éclairer l'écran servant de comparai-
son par les rayons de la source excitatrice ^{car} ~~par~~ la lumière de l'arc à mercure
on obtenait point de rouge.

On voit ^{dans} (la fig. 2 la ^{disposition des expériences} ~~différent~~ ^{dispositif} expérimental) que nous avons adopté le



four électrique, suffisamment isolé, contient à l'intérieur des diaphragmes; le tube
 qui conduit au récipient des cristaux d'iode^{HT} est recouvert
 de façon à ne pas être traversé par les rayons de lumière
 Une ^{des} parois est recouverte par une petite plaque mince
 de mica^{HT}; $\frac{1}{2}$ est une petite glace, qui réfléchit la lumière vers l'écran et évite de
 complications; $\frac{2}{2}$ est un ~~fragment~~ ^{fragment} de miroir ~~de galvanoplastie~~ ^{de} galvanoplastie; il occupe la partie
 centrale de chaque paroi. La ~~Montagne~~ ^{Cette} disposition expérimentale, ~~montre~~
 rappelle dans une certaine mesure le photomètre ~~de~~ connu de M. H. G. et
 de D. D.

Lorsque l'on soumettait la lampe à mercure, on chauffait le ballon avec la
 vapeur d'iode au moyen du feu d'éclairage. Le jour était amené de manière
 à permettre à l'image de l'arc de se former dans l'axe
 du ballon cylindrique qui contenait la vapeur d'iode. (Fig. 3)
 voit le dispositif dans la fig. 3. Le jour à l'air
 chauffé à l'aide d'un chalumeau à quatre flammes.

La principale difficulté de nos mesures ^{consistait dans} ~~était~~ le chargement de
 la ~~de~~ ^{la} couleur de la vapeur chauffée. La fluorescence verte d'abord jaunâtre; la fluores-
 cence rouge-orangée acquiert une teinte verdâtre. La vapeur refroidie revient
 aux couleurs primitives.

Le tableau I résume la marche d'une expérience et les résultats obte-
 nus; il concerne la fluorescence rouge excitée par la lampe à mercure; la lampe

nature a été mesurée à l'aide d'un ^{couple} ~~luminosité~~ argent-constantan. Le tableau démontre que l'intensité de fluorescence diminue lorsque la température s'élève. ^{le phénomène est réversible.}
~~mesure de la température s'effectuant~~

Tableau I

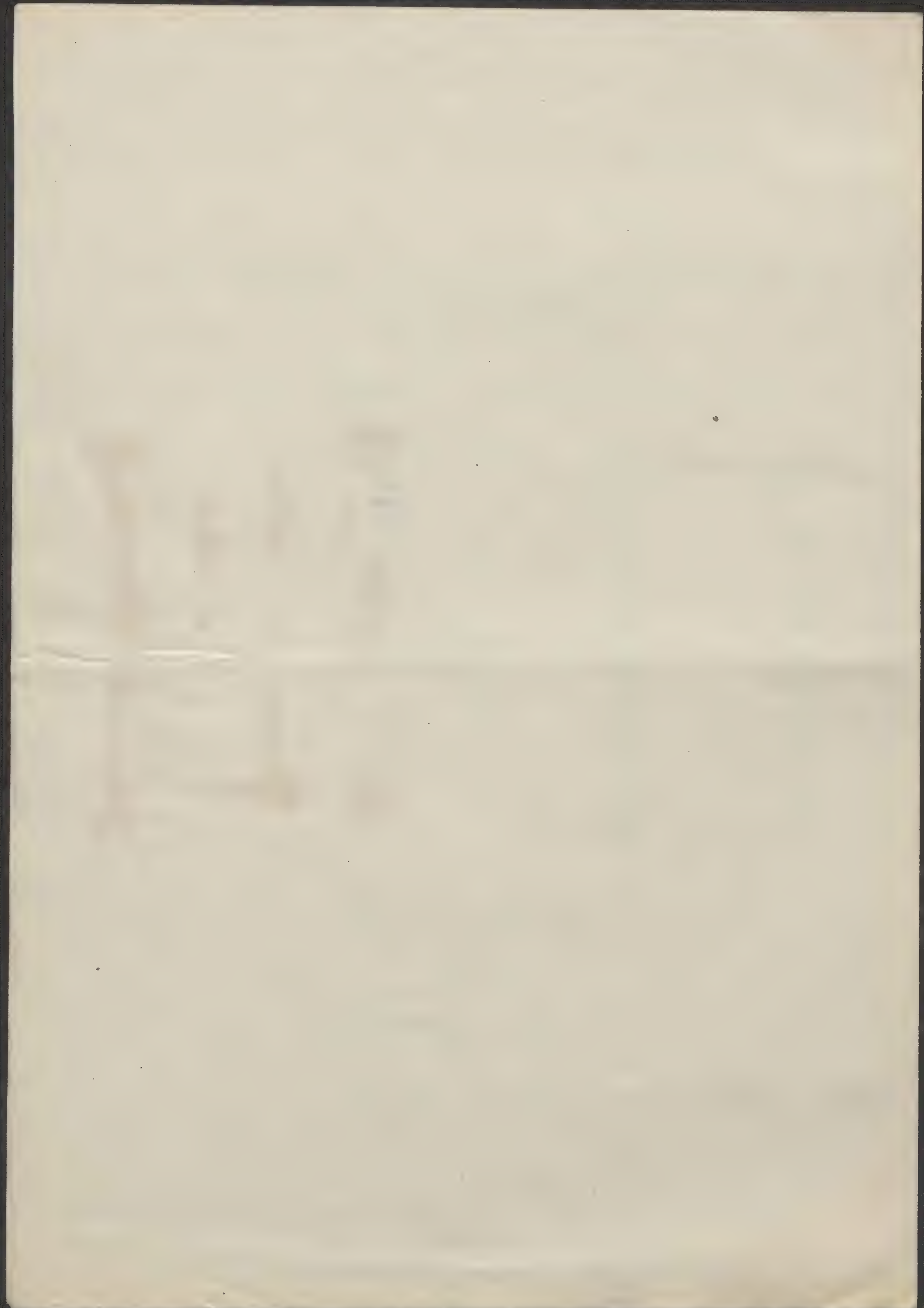
Influence de la température sur la fluorescence rouge de la vapeur saturée d'iode (pression 0.25 mm.)

Température °C	Angle de rot. de l'anal. α	Température °C	Angle de rot. de l'anal. α
36	30.5	338	23.5
35	30.4	328	25.5
35	30.8	313	25.6
35	30.8	310	24.4
28	27.5	305	25.5
112	28.0	260	27.1
132	28.3	234	25.9
142	27.5	198	27.3
206	26.4	178	26.9
226	26.4	152	28.5
240	27.3	134	29.1
246	27.3	114	28.6
256	26.1	102	29.4
259	26.1	90	27.5
278	26.5	74	29.6
298	25.1	62	29.5
312	25.9	46	29.3
318	24.0	42	31.3
322	24.4	42	29.5
338	25.0		
358	23.8		

En employant la lumière blanche on observe le même aspect du phénomène ; c'est ce qui ressort de la fig. 4. Les observations faites en élevant la température, sont marquées par des points, ^{correspondent} aux observations faites pendant le refroidissement de la vapeur. ~~correspondant~~ les croix.

fig. 4.

est possible que la diminution de l'intensité de la fluorescence



du changement

observée provient au moins partiellement de l'altération de la couleur. On con-
naît la difficulté ^{qu'il y a à comparer} ~~qu'il y a à comparer~~ l'œil dans la comparaison des couleurs de différentes
matières.)

(Il n'est cependant point douteux que la fluorescence soit, aussi bien que
le rayonnement rouge, de résoruxime, ^{soient} ~~soient~~ encore très intenses à 360°C ; et que
l'effet de la température n'est pas aussi prononcé que l'on serait tenté de le
supposer.)

aussi bien,

Dans nos observations ces faits ~~ont~~ ^{ont} été constatés en employant de la vapeur saturée, ^{qu'en}
faisant ^{les} ~~nos~~ observations sur de la vapeur non saturée. Dans les deux cas l'influence
de la température est la même.

III Observations faites au dessus de 400°C ; influence de la dissociation.

La dissociation de la vapeur d'iode (dans ces dernières années ^{elle} a fait l'objet
des recherches de M. M. Dedewey et Starch²). Les résultats des recherches de ces
auteurs se traduisent par les formules suivantes. Si l'on désigne par p_1 et
 p_2 les pressions de la vapeur d'iode mono- et diatomique, sur une con-
stante A par T la température absolue, on a approximativement

¹ Dans les "Fortschritte d. Physik" (1915, t. 9, p. 385) ^{on} trouve une analyse d'un tra-
vail de M. Mc. Lennan. Proc. Roy. Soc. of London A, 91, 1914, p. 23-29. On la
fluorescence de la vapeur d'iode excitée par la lumière ultraviolette. M. Mc. Lennan affirme
même que la fluorescence excitée par la lumière ultraviolette persiste ^{est} même à 1000°C ,
le rayonnement de résoruxime disparaissant à 320°C . ~~On voit que nos observations sont~~
~~pleinement en contradiction avec ce résultat.~~

² Sumner Starch et Max Bodenstein. Zeitsch. f. Elektrochemie, 1910, t. 16, p. 961

11
1
ch
to
11
th
12
+
1
th
11
th
11

$$\frac{p_2}{p_1} = h' \quad \log h' = -\frac{7462}{T} + 1.75 \log T - 0.00416 T + 0.422$$

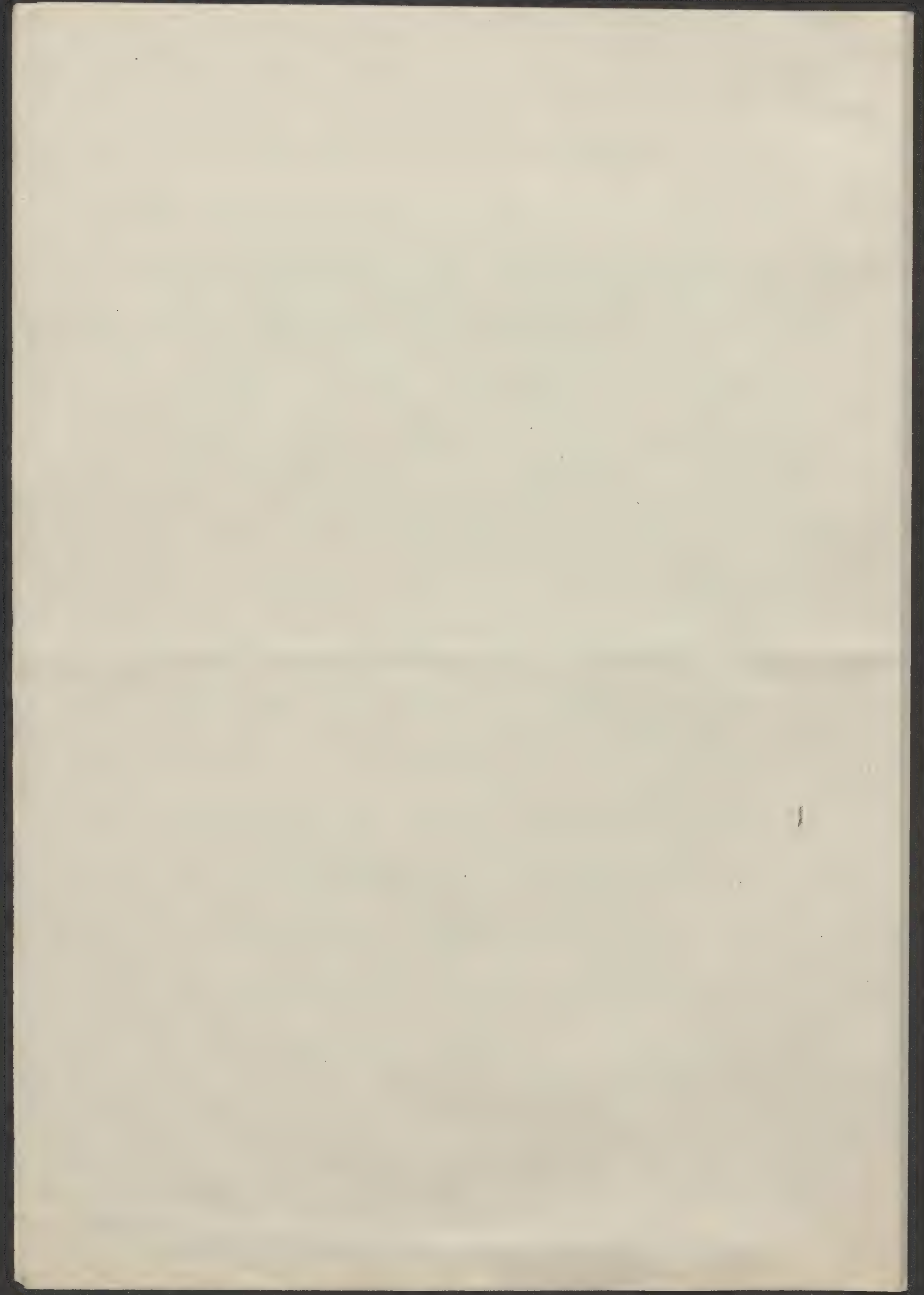
Cette formule, obtenue en s'appuyant sur le théorème thermodynamique de Van't Hoff et d'ailleurs rentrant dans le cadre général de la théorie fondée par J. Willard Gibbs, est en accord avec l'expérience; nous l'avons adoptée pour faire le départ dans le calcul du degré de dissociation de la vapeur d'iode. Nous avons opéré avec de la vapeur saturée d'iode, sous une pression constante de 0.25 mm. de mercure. La formule citée nous a permis de calculer la constante h' pour chaque température; nous en obtenait alors aisément ~~la fraction x correspondant~~ ^{x)} le rapport du nombre des molécules dissociées au nombre des molécules qui existait ~~au~~ ^{avant} la dissociation, sous la pression donnée. ~~Si la~~ ^{si la} ~~fraction x n'est pas~~ ^{la} dissociation, ne se produisait pas.

Température: $t = 500^\circ; 600^\circ; 700^\circ; 800^\circ; 900^\circ$

Fraction des mol. dissociées: $x = 0.1; 0.36; 0.76; 0.95; 0.99$

($p = p_1 + p_2 = \frac{1}{4}$ mm.)

La principale difficulté des observations faites à des températures élevées consiste en ce que le four ~~à l'intérieur~~ ^{dans lequel on} a placé le ballon contenant la vapeur émet lui-même de la lumière lorsqu'on le chauffe au dessus de 500° . Il devient impossible dès lors d'observer la ~~lumière~~ ^{de} la vapeur. Cependant une flamme ~~jaune~~ ^{de} suffisamment diluée d'air est assez pâle pour qu'on puisse observer la fluorescence après avoir placé le ballon qui contient l'iode, dans la flamme même. Un grand bec de Méker était alimenté par le gaz d'éclairage que



On liait les deux tubes à l'aide d'une pompe Sade à l'huile. Un grand ballon
de verre réduit les oscillations de la pression du gaz, ^{le jeu} prévenant sur les ~~oscillations~~ d
la pompe. On peut voir la quantité d'air qu'aspire la flamme en adaptant
à la partie inférieure un manomètre mobile de haut en bas. La flamme avait 15 cm
de longueur et 4 cm. de diamètre; ~~mais~~ ^{cependant} la pression du gaz dans les tubes de
la canalisation ~~est~~ ^{était} ~~très~~ ^{était} faible.

L'appareil ^{part} que nous employâmes et il consistait d'un petit ballon
de 3.5 cm. de diamètre. Les cristaux d'iode se trouvaient dans un petit récipient latéral.
(décrit plus haut)
On introduisait la substance dans l'appareil de la manière ~~suivante~~ ^{d'un tube mastiqué blanc}
c'est-à-dire on attachait le ballon au verre au moyen de laque ~~blanche~~ à craie; 10^e
tube ^{mastiqué} était ~~adapté~~ ^{adapté} contre l'action de la vapeur d'iode. Le tube (ou ^{introduisait})
entre les tubes de quartz et le ~~circuit~~ ^{était} d'un diamètre différent de l'autre
d'arrêter ~~l'air~~ ^{se faisait}.

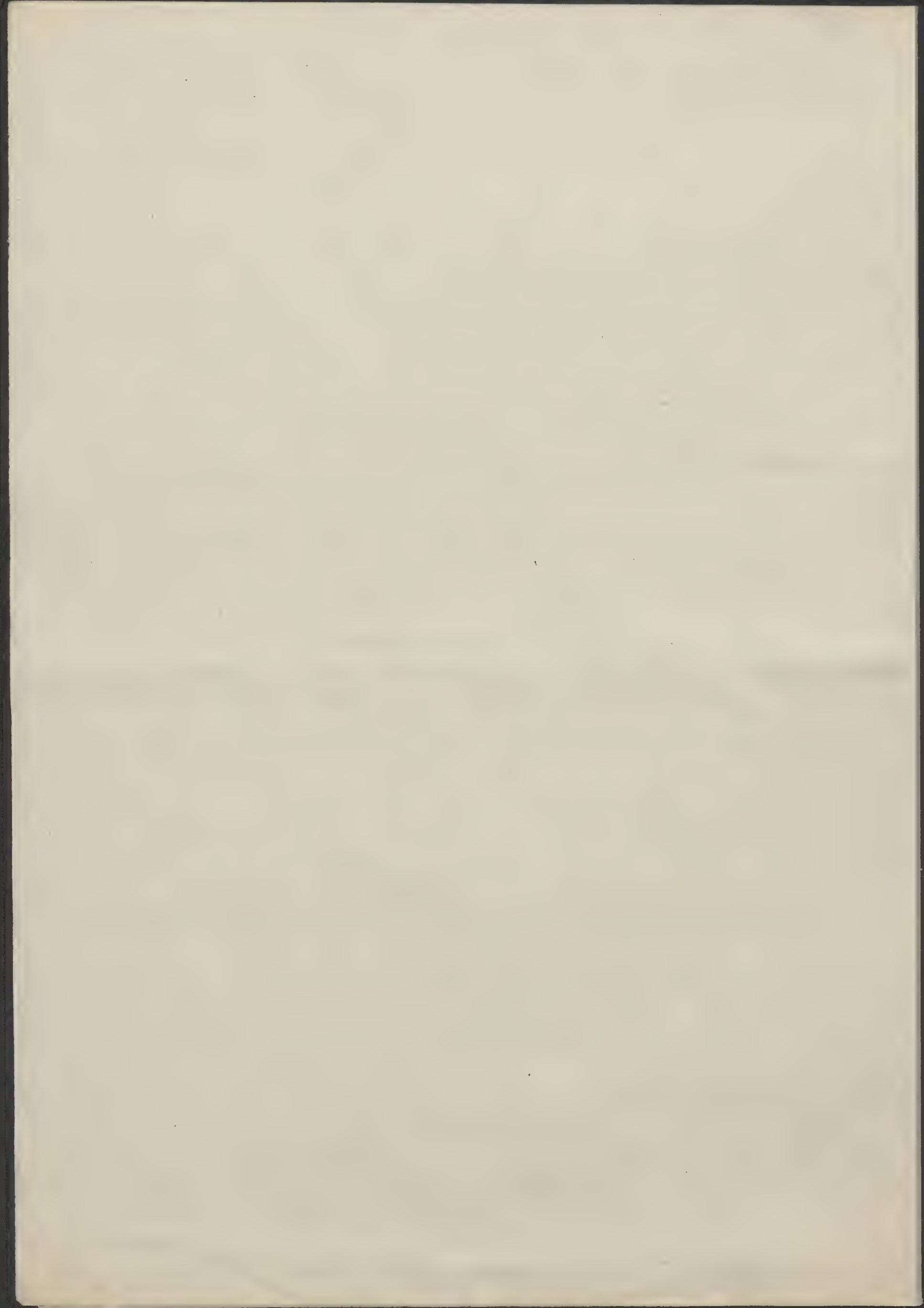
~~On faisait~~ L'expérience (de la manière suivante). Le tube latéral contenant
les cristaux ~~était~~ ^{se faisait} placé dans un bain de température convenable. On plaçait le
petit ballon dans la flamme du bec Meker, en l'éclairant d'un faisceau intense
de lumière. La fluorescence disparaissait peu à peu. Le ballon semblait optiquement vide,
ensuite intense.
Lorsqu'on éloignait le ballon, peu à peu la fluorescence réapparaissait, d'abord faiblement, ~~ensuite~~

1) Il est utile de pourvoir la pompe d'un tampon d'orâte afin de retenir les
brosses fines de fil qui pourraient endommager l'appareil. Le ¹⁰e tube ainsi armé
peut être employé avec avantage au lieu d'un cristal de souffre. Il
donne une flamme plus grande et plus blanche.

[Faint handwritten notes, possibly bleed-through from the reverse side.]

~~mes expériences~~. Nous nous répétâmes ces expériences à des pressions de vapeur différentes. Lorsque la vapeur est suffisamment dense, on observe le phénomène connu d'émission (de la lumière orangée par la vapeur). Les résultats sont les mêmes, soit qu'on emploie de la lumière blanche, soit de la lumière de l'arc à mercure. Les expériences indiquent que l'atome d'iode ne donne point de fluorescence verte et ~~de~~ rayonnement "de résonance". La température de la flamme dépassa 1000°C .; à la pression de $\frac{1}{4}$ mm. qui régnait dans l'appareil, la vapeur d'iode est totalement dissociée.

Il nous a paru intéressant de déterminer la température d'extinction de la fluorescence d'une façon précise. Dans ce but, nous employâmes un tuyau de fer de 70 ^{centimètres} de longueur et de 8 ^{centimètres} de diamètre. On installait ce tube verticalement et on ~~placait~~ ^{placait dans} sa partie inférieure la grande flamme du bec Bunsen. On couvrait le tuyau d'un morceau d'amiante ^{min} pour en d'une manière dont la grandeur pouvait être ~~réglée~~ ^{variée} à volonté. On réglait de cette manière le tirage et avec lui la température dans les différentes parties du tuyau. La paroi du tuyau en fer n'émettait presque point de lumière quoiqu'on eût obtenu dans la partie moyenne près de l'axe une température de $800-900^{\circ}\text{C}$. La partie moyenne du tuyau ~~fut~~ était protégée extérieurement par une forte couche d'amiante. Quatre ouvertures y étaient pratiquées; deux de diamètre de 9 mm. pour le passage de la lumière; une grande fenêtre de 36 mm. de diamètre servait à l'observation de la fluorescence; elle était pratiquée un peu au dessus



(plus haut)

des électrodes et dans le montage, la jonction électrolytique permettait d'introduire
couple thermo-électrique)
un ~~thermo-élément~~ platine - platine-rhodium. Les trois brins, qui se joignent re-
couverts de minces ^(l'endroit) feuilles de mica. La soudure du ~~thermo-élément~~ était placée à
l'extrémité de la tige de quartz. L'appareil contenant
la vapeur d'iode et les cristaux était le même qu'il y avait, sauf le ~~thermo-élément~~
des brins. Les tubes contenant les cristaux d'iode ^{étaient} placés à une température constante
de 20°C au moyen de l'eau courante.

On employait ~~la lumière blanche~~ une petite ~~lampe~~ ^{à arc} à charbon.
Dans ces conditions, nous avons pu nous convaincre que la fluorescence ^{était}
nette à la température de 20°C. On pouvait remarquer une faible trace de fluores-
cence à une température de 30°C lorsque la fraction des molécules dissociées s'élevait à
10%.

Ainsi la destruction de la fluorescence est liée à la dissociation. Voici ^{ci} une autre
expérience qui ^{paraît} ~~confirme~~ confirmer ce point de vue. La vapeur d'iode non saturée, chauffée
à volume constant, est moins dissociée que la vapeur saturée chauffée à pression const.
Une ^(une augmentation) ~~augmentation~~ de la pression fait di-
minuer la dissociation. Nous avons ~~mis~~ ^(séparé à la lampe) le ballon contenant la vapeur d'iode ^{du}
cristallin ^(récepteur) ~~avec les cristaux d'iode~~ latéral qui pendant cette opération était porté
à une température de 20°C. Après avoir sondé au ballon une baguette de quartz,
on le plaçait dans le tube de quartz. Dans ces conditions nous avons pu observer la
fluorescence même à 30°C.

Don

Après avoir fait l'expérience nous avons remarqué à la température critique, le petit bulbe, et l'autre, restant minuscule, l'excès d'iode a été à cette température la vapeur serait être saturée. L'excès d'iode agit à l'intérieur dans le ballon d'une façon accidentelle; mais comme l'excès d'iode a des conséquences à diminuer le nombre de molécules dissociées, ^(s'en trouvent) ces dernières ne sont pas multiples.

Calculons le degré de dissociation de la vapeur d'iode non saturée, prise primitivement à la pression de 0.25 mm. et chauffée à volume constant; ~~et~~ comparons ce nombre à celui qui caractérise la dissociation à pression constante de 0.25 mm.

Température 500° 600° 700° 800° 900° C.

Proportion des mol. dissociées à press. const. 0.09; 0.36; 0.56; 0.93; 0.99

" " " " volume " 0.06; 0.20; 0.47; 0.76; 0.96.

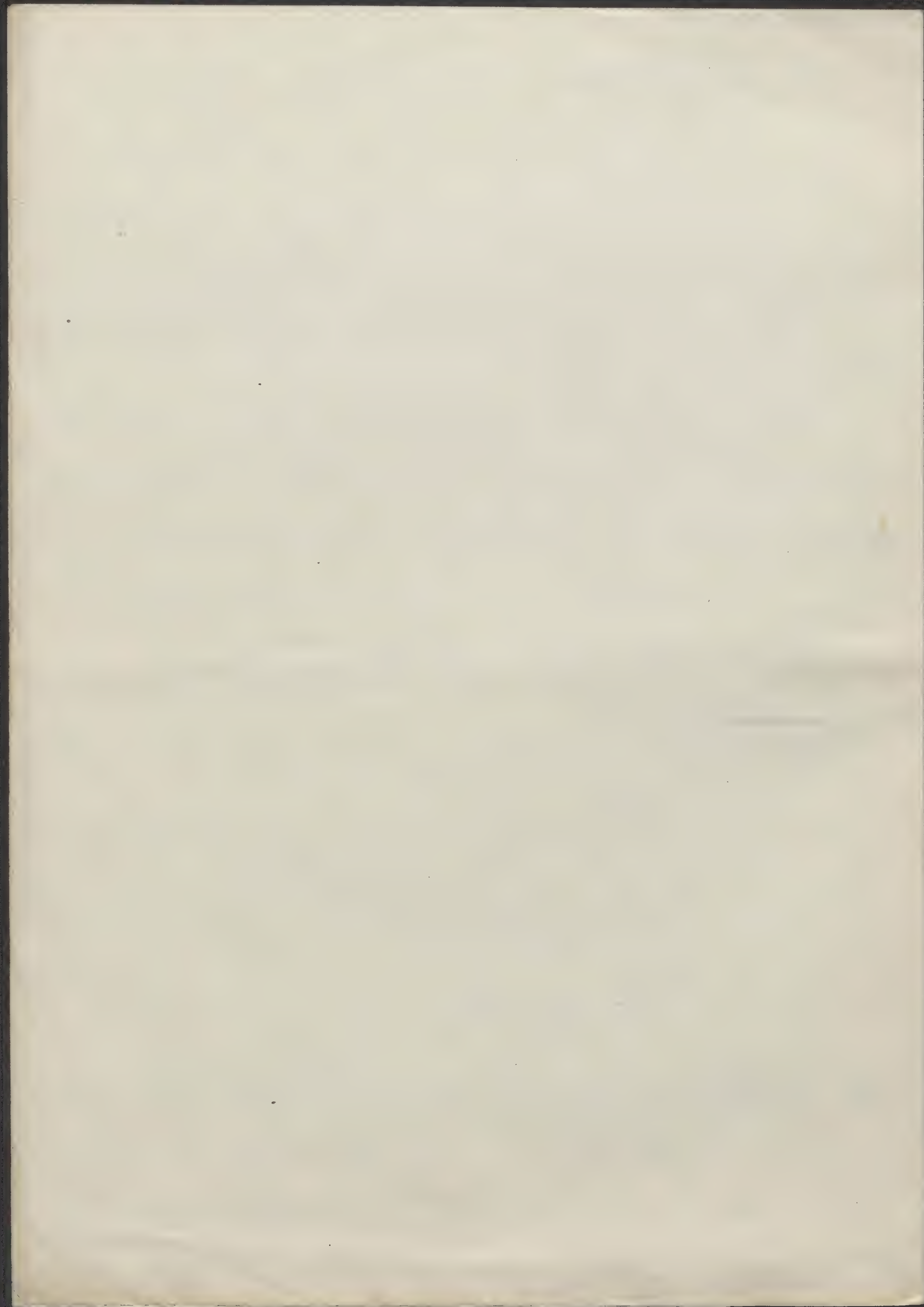
Donc, en ~~considérant~~

~~Se montrant~~ ^{ant} de la vapeur non saturée à volume constant, on pourrait observer la fluorescence à des températures plus élevées, qu'en employant la vapeur saturée à pression constante (pour ces raisons). L'absence de la vérification expérimentale à la partie (proportionnelle).

IV. Conclusions.

A. Une élévation de température n'exerce ^{aucune} ~~pas une~~ influence très prononcée sur la fluorescence de la vapeur d'iode; nous avons observé la fluorescence au-dessus de 800°.

B. La dissociation détruit la fluorescence et les spectres de résonance. Le



mécanisme de l'émission, correspondant aux milliers de lignes d'absorption de la partie visible du spectre, appartenant non pas à l'atome mais à la molécule d'onde.

Ainsi il est légitime de supposer

~~Le fait de la coïncidence~~ (que la structure de l'atome ^{est} doit être relativement simple.

Les idées sont ~~en~~ ^{en} un accord parfait avec les autres recherches dans le même domaine.

En effet, la vapeur de sodium, étant monatomique, présente un spectre de raies simple. Les phénomènes analogues des spectres de résonance que M. Houd
a observés dans la vapeur de sodium sont dus, d'après M. Deming, ^{à des} ~~impuretés~~ (impuretés); la vapeur de sodium pure n'a que les raies D_1 .

M. ~~Deming~~ ^{F. Deming} a vu voulu nous prêter certains appareils employés dans cette recherche; ^{d'autres} ~~et d'autres~~ ~~la difficulté matérielle de l'entreprise de l'Université~~
nous ont été amicalement permis d'emprunter ses ressources à ses laboratoires. Qu'il nous
soit permis d'exprimer ~~ici~~ à ces Messieurs nos sincères remerciements.
~~Une partie des frais de ce travail~~ Le gracieux concours
~~Une subvention de la Fondation~~ Mia
Worszki nous a permis de subvenir aux frais de ce travail.

Laboratoire de Physique de l'École Supérieure
de Construction des Machines et d'Électrotechnique fondée
par H. Wawelberg et S. Rotwand, à Varsovie.

